

5m

7/6

PCT/EP 99/02947

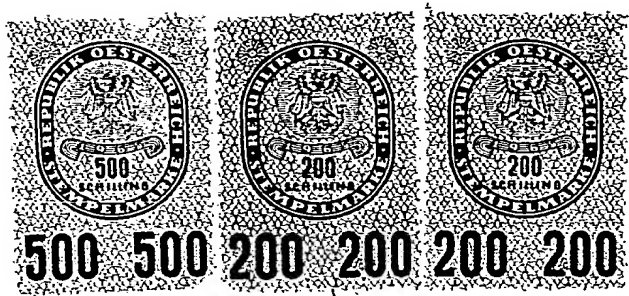


30.04.99

# ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

A-1014 WIEN, KOHLMARKT 8 - 10

REC'D 14 JUN 1999	
WIPO	PCT



EP 99/2947

Aktenzeichen A 775/98

ESTAU

Das Österreichische Patentamt bestätigt, dass

**die Firma VIANOVA RESINS AKTIENGESELLSCHAFT**  
**in A-8402 Werndorf, Bundesstraße 175**  
**(Steiermark),**

am **8. Mai 1998** eine Patentanmeldung betreffend

**"Elektrotauchlackbäder mit Zusätzen, die die Bildung von Kratern im eingebrannten Lackfilm verhindern",**

überreicht hat und dass die beigeheftete Beschreibung mit der ursprünglichen, zugleich mit dieser Patentanmeldung überreichten Beschreibung übereinstimmt.

**PRIORITY  
DOCUMENT**

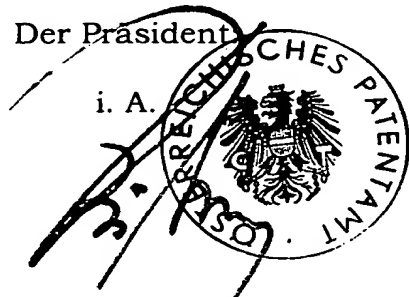
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Österreichisches Patentamt

Wien, am 4. März 1999

Der Präsident

i. A.



Kanzleirat **FUHLINGER**  
Fachoberinspektor



00-40-00 M

ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT  
Verwaltungsstellen-Direktion

320.- S Kanzleigebühr  
bezahlt.

*Balleau*

A 775/98-1

Klasse:  
Int. Cl.:4160  
Urtext

## AT PATENTSCHRIFT

⑪ Nr.

⑦③ Patentinhaber: VIANOVA RESINS AKTIENGESELLSCHAFT  
Bundesstraße 175, A-8402 Werndorf  
Österreich

⑤④ Gegenstand: Elektrotacklackbäder mit Zusätzen, die die Bildung  
von Kratern im eingebrannten Lackfilm verhindern

⑥① Zusatz zu Patent Nr.

⑥② Ausscheidung aus:

②②②① Angemeldet am:

②③ Ausstellungspriorität:

③③③②③① Unionspriorität:

④② Beginn der Patentdauer:

Längste mögliche Dauer:

④⑤ Ausgegeben am:

⑦② Erfinder:

⑥① Abhängigkeit:

⑤⑥ Entgegenhaltungen, die für die Beurteilung der Patentierbarkeit in Betracht gezogen wurden:

11

Die Erfindung betrifft Zusatzstoffe zu Elektrotacklackbädern, die die Bildung von Oberflächen-Unregelmäßigkeiten (Kratern) im eingebrannten Lackfilm verhindern.

Bei der Herstellung von Automobilen werden bekanntermaßen aus Blechcoils durch Stanzen und Verformen, Nieten und Schweißen Karosserieteile bzw. ganze Karossen hergestellt. Üblicherweise werden die Bleche oder Blechteile geölt oder beispielsweise mit Ziehfiten, Gleitmitteln, Schneidölen ausgerüstet, um einen reibungslosen Ablauf des Transports zu gewährleisten, die Stanzen und Pressen zu schonen usw. Eine Reinigung und Entfettung der Rohkarossen erfolgt erst in der Vorbehandlungszone, danach werden die Rohkarossen phosphatiert, und die erste Lackschicht wird üblicherweise durch das Verfahren der kathodischen Elektrotauchlackierung aufgebracht.

Während des Einbrennens dieser ersten Lackschicht in den Einbrennöfen (Trockner) erhitzen sich die Ziehfette und Öle, die in den Falzen und Bördelungen eingeschlossen sind und spritzen durch den sich entwickelnden Druck heraus. Durch den Umluftstrom in den Einbrennöfen werden die Öl- und Fetttröpfchen auf der noch nicht vernetzten ersten Lackschicht verteilt und erzeugen Oberflächen-Unregelmäßigkeiten, sog. Krater.

Aufgabe der Erfindung war es nun, eine oberflächenaktive Substanz zu entwickeln, welche die Ausbildung von Kratern verhindert und keinerlei nachteilige Wirkungen auf die Nachfolgeschichten ausübt. Diese Substanzen müssen mit dem wäßrigen Lacksystem unverträglich sein, eine geringe Oberflächenspannung aufweisen, sich gut auf der (unvernetzten) Lackoberfläche ausbreiten, leicht applizierbar sein, und sie dürfen in der eingesetzten Konzentration die Lackeigenschaften nicht nachteilig verändern. Nachteilige Auswirkungen auf Nachfolgeschichten sind Haftungsprobleme der nachfolgend aufgetragenen Beschichtungen z. B. mit Kunststoffen wie PVC, mit Klebern, Füller-Schichten, und Reparaturlacken. Werden

beispielsweise Silikonöle dem Tauchlackbad zugesetzt, so wird zwar die Kraterbildung vermindert, die Haftung der folgenden Lackschichten wird jedoch soweit verschlechtert, daß keine befriedigende Lackierung möglich ist. Auch wurde der Zusatz von bestimmten Harzen zu der Badflüssigkeit empfohlen: in der Patentanmeldung JP-A 61- 115 974 wird ein Epoxid-Amin-Addukt aus einem mit dimeren Fettsäuren modifizierten Epoxyharz und einem Polyoxyalkylen-Polyamin beschrieben. Dadurch läßt sich zwar die Neigung zur Kraterbildung verringern, die Haftung der Folgeschichten wird jedoch verschlechtert. Ein weiteres Beispiel für Epoxid-Amin-Addukte als Antikrater-Mittel findet sich in der EP-A 0 070 550: das Addukt aus einem Epoxyharz und einem primäre Aminogruppen enthaltenden Polyoxyalkylen-Polyamin verringert zwar die Neigung zur Kraterbildung, wirkt sich aber ebenfalls nachteilig auf die Haftung der folgenden Lackschichten aus.

Es ist auch beschrieben, Homo- oder Copolymere von bestimmten Alkylvinyläthern dem Tauchbad zuzusetzen. Dabei werden die Massengehalte dieser Polymeren in der Badflüssigkeit zwischen 10 und 10 000 ppm , bevorzugt 150 bis 500 gehalten. Es wurde beobachtet, daß beim Unterschreiten des bevorzugten Bereichs für den Gehalt an Polyalkylvinyläther Krater in erheblicher Anzahl entstehen, auch ohne daß Öle oder Fette in der Badflüssigkeit sind. Beim Überschreiten des bevorzugten Bereichs tritt Exudation auf, wobei die Oberfläche des Lackfilms von einem schmierigen Belag überzogen wird. Auch dies stört die Haftung der Nachfolgeschichten. Es ist also wichtig, den Gehalt an diesem Polymeren in dem bevorzugten Bereich zu halten. Wegen der niedrigen Einsatzmenge und der Schwierigkeit der einfachen und raschen Bestimmung des Anteils dieser Polymeren in der Badflüssigkeit bestand das Bedürfnis, eine Zusatz zur Unterdrückung von Kratern zu finden, der einen breiteren Anwendungsbereich bezüglich seiner Konzentration im Bad hat, und der auf einfache Weise eine Konzentrationsbestimmung in der Badflüssigkeit ermöglicht.

Es wurde nun gefunden, daß mit Vorteil ein Homopolymerisat aus 2-Äthylhexylacrylat eingesetzt werden kann. Besonders geeignet sind solche Homopolymerisate von 2-Äthylhexylacrylat, die bei der Messung der Viskosität von verdünnten Lösungen der Polymeren in Chloroform als Lösungsmittel einen Wert für den Staudinger-Index  $J_g$  (Grenzwert der konzentrationsbezogenen

relativen Viskositätsänderung  $J_v$  bei abnehmender Konzentration und Schubspannung) von 1,5 cm<sup>3</sup>/g bis 12 cm<sup>3</sup>/g aufweisen.

Aus den Meßwerten für die dynamische Viskosität  $\eta_s$  der Lösung und  $\eta$  des Lösungsmittels ergibt sich die relative Viskositätsänderung oder -erhöhung  $\eta_r - 1$  gemäß

$$\eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}$$

Daraus berechnet man die konzentrationsbezogene relative Viskositätsänderung  $J_v$  (Staudinger-Funktion) gemäß

$$J_v = \frac{1}{\beta_i} \cdot \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}$$

wobei  $\beta_i$  die Massenkonzentration des gelösten Stoffes (Masse  $m_i$  des Stoffes geteilt durch Volumen  $V$  der Lösung) ist. Als Grenzwert ergibt sich aus dem oben gesagten der Staudinger-Index  $J_g$  als

$$J_g = \lim_{\beta_i \rightarrow 0} \frac{1}{\beta_i} \cdot \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s}$$

Das erfindungsgemäße Homopolymerisat soll vorzugsweise einen Staudinger-Index von 1,5 bis 12, besonders vorteilhaft 3,5 bis 7 cm<sup>3</sup>/g aufweisen.

Auch Copolymere des 2-Äthylhexylacrylats, bevorzugt mit Alkylacrylaten mit 1 bis 18, besonders bevorzugt 1 bis 6, Kohlenstoffatomen im Alkylrest sowie Hydroxyalkylacrylaten mit 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 4, Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest sind erfindungsgemäß einsetzbar, soweit der Massenanteil der Comonomeren in der Monomermischung 35 %, bevorzugt 25 %, nicht überschreitet. Dabei lassen sich auch Mischungen der

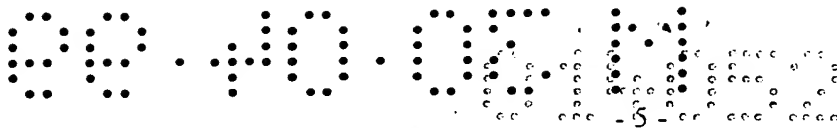
genannten Comonomeren einsetzen, wobei die Beschränkung des Massenanteils dann für die Summe der Massen der eingesetzten Comonomeren gilt. Die Alkyl- bzw. Hydroxyalkylreste der bevorzugt eingesetzten Comonomeren können linear, verzweigt oder cyclisch sein.

- 5 Das Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats ist alleine nicht mit Wasser vermischbar; es kann bei der Herstellung des Bindemittels für den kathodisch applizierbaren Elektrotauchlack diesem Bindemittel vor dem Verdünnungsvorgang mit Wasser zugemischt werden und auf diese Weise in die wäßrige Phase transportiert werden. Das Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats kann jedoch auch mit emulgierenden wassermischbaren Bindemitteln, z.B. Pastenharzen, Epoxidaminaddukten oder Netzmitteln vermischt werden und in dieser Form dem wäßrigen Elektrotauchlack zugemischt werden.

- 15 Bevorzugt wird das Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats in einer solchen Menge eingesetzt, daß sein Massenanteil, bezogen auf die Masse des Festharzes in dem KTL-Bindemittel, ca. 0,5 bis 5 % vorzugsweise 0,9 bis 1,8 %, beträgt. Unter Festharz wird hier der im Bindemittel enthaltene Harzanteil ohne andere Feststoffe wie z.B. Katalysator-Reste, Pigmente, (Fließ-)Additive und Füllstoffe verstanden.

- 20 Die kathodisch abscheidbaren Kunstharze, die als wesentlicher Bestandteil in den Elektrotauchlackbädern enthalten sind, sind bevorzugt die üblichen Epoxid-Amin-Addukte. Sie werden bevorzugt mit blockierten Isocyanaten gemeinsam eingesetzt. Beim Einbrennen (Erhitzen) der Bleche mit der abgeschiedenen Lackschicht spalten diese Isocyanate das Blockierungsmittel ab, wenn die Einbrenntemperatur die Zersetzungstemperatur des Adduktes aus Isocyanat und Blockierungsmittel erreicht oder überschreitet. Das freie Isocyanat reagiert  
25 nun mit den Hydroxyl- oder Aminogruppen des Epoxid-Amin-Adduktes und vernetzt diese Lackschicht.

- 30 Zur Herstellung der Epoxid-Amin-Addukte werden Polyepoxide mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül mit primären oder sekundären Aminen oder deren Gemischen oder ihren Salzen oder deren Gemischen in bekannter Weise umgesetzt.



In den nachfolgenden Beispielen bedeuten ebenso wie im vorhergehenden Text alle Angaben mit der Einheit “%” Massenanteile, soweit nicht anders angegeben. “Teile” (abgekürzt “Tle.”) sind stets Massenteile. Konzentrationsangaben in “%” sind Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung. Der spezifische Epoxidgruppengehalt *SEG* einer Probe B ist definiert als Quotient der Stoffmenge an Epoxidgruppen  $n(\text{EP})$  in der Masse  $m_B$  der betreffenden Substanz (Kehrwert des sog. “EV-Wertes” oder “Epoxidäquivalentgewichts”):

$$SEG = n(\text{EP}) / m_B$$

eine übliche Einheit ist z. B. mmol/kg.

- Die Säurezahl ist gemäß DIN 53 402 definiert als der Quotient derjenigen Masse  $m_{\text{KOH}}$  an Kaliumhydroxid, die erforderlich ist, um eine zu untersuchende Probe zu neutralisieren, und der Masse  $m_B$  dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist “mg/g”. Die Aminzahl ist gemäß DIN 53 176 definiert als der Quotient derjenigen Masse  $m_{\text{KOH}}$  an Kaliumhydroxid, die genausoviel Säure zur Neutralisation verbraucht wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse  $m_B$  dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist “mg/g”.

#### Beispiel 1 Bindemittel für Pigmentpaste

- a) Herstellung eines mit Polypropylenglykol modifizierten Epoxidharz-Zwischenproduktes

In ein geeignetes Reaktionsgefäß, ausgestattet mit Rührer, Thermometer und Destillationsvorrichtung, wurden 258 Tle. 2-Äthylhexylamin (2 mol) vorgelegt und auf 80 °C erwärmt. Bei 80 °C wurden 380 Tle. eines aliphatischen Epoxidharzes (Basis Polypropylenglykol, Epoxidäquivalentgewicht ca. 190 g/mol; SEG ca. 5260 mmol/kg) gleichmäßig innerhalb einer Stunde zugegeben, dabei stieg die Temperatur auf 120 °C. Bei 120 °C wurde der Ansatz eine Stunde nachreagiert. Anschließend wurden 1175 Tle. Monoäthylenglykolmonobutyläther und bei 70 °C 1900 Tle. eines Epoxidharzes auf Bisphenol A-Basis (Epoxidäquivalentgewicht ca. 475 g/mol, SEG ca. 2100 mmol/kg) zugegeben und der Ansatz auf 120 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 1 ½ Stunden reagiert. Das



Zwischenprodukt wies einen Massenanteil an Polyoxyalkylenstruktureinheiten von 11 % und einen Massenanteil an Alkylresten mit mehr als 3 C-Atomen von 9 % auf.

## 5      b)      **Herstellung des Pastenharzes**

Zu dem nach a) erhaltenen Zwischenprodukt wurden bei 100 °C 204 Tle. 3-Dimethylamino-1-propylamin (2 mol) zugegeben und 1 Stunde bei 100 °C reagiert. Nach Zugabe von 314 Tlen. Monoäthylenglykolmonobutyläther und 66 Tlen. Paraformaldehyd, 91 %ig, (2 mol), wurden bei ca. 140 °C unter azeotroper Destillation mit Methylisobutylketon als Schleppmittel ca. 36 Tle. Reaktionswasser abdestilliert. Danach wurde das Methylisobutylketon unter Vakuum entfernt und die Masse mit 774 Tlen. Monoäthylenglykolmonobutyläther auf einen Festkörper-Massenanteil von 55 % verdünnt.

## 15      **Beispiel 2**

### **Herstellung und Prüfung einer Pigmentpaste aus dem Produkt gemäß Beispiel 1**

Das gemäß Beispiel 1 hergestellte Harz wurde unter Zugabe von 100 mmol Essigsäure je 100 g des Festharzes neutralisiert und mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 14 % verdünnt.

20

Auf einer Laborsandmühle wurde nach dem folgenden Ansatz eine Pigmentpaste hergestellt:

1428,5      Tle.      Bindemittel 14 %ig

30    Tle.      Farbruß

225    Tle.      Aluminiumsilikatpigment

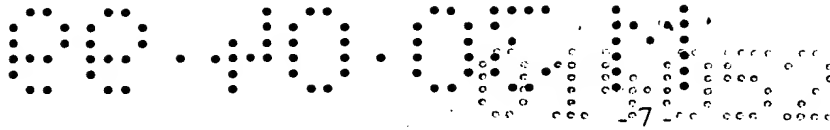
25      840    Tle.      Titandioxid

105    Tle.      Bleisilikatpigment

---

2628,5      Tle.      Pigmentpaste 53,3 %ig

30



### Beispiel 3

#### Herstellung der Bindemitteldispersion

Das Bindemittel für die im Elektrottauchlack eingesetzte Bindemitteldispersion wurde auf der Basis von modifizierten Epoxidharzen analog Beispiel 1 des österreichischen Patents AT-B 353 369 hergestellt:

#### 3.1 Herstellung des Bindemittels

##### A) Herstellung der Komponente A

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionsgefäß wurden 1000 g eines Epoxidharzes auf Bisphenol A-Basis (Epoxidäquivalentgewicht ca. 500 g/mol; SEG ca. 2000 mmol/kg) in 500 g Methylisobutylketon (MIBK) bei 60 bis 70 °C gelöst und anschließend 0,2 g Hydrochinon und 168 g Methacrylsäure zugegeben. Die Temperatur wurde auf 100 bis 120 °C gesteigert und die Reaktion bei dieser Temperatur bis zu einer Säurezahl von unter 3 mg/g geführt. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt bei 60 bis 70 °C mit 650 g BMI (70%ige Lösung in MIBK eines basischen Monoisocyanates, hergestellt aus 1 mol Toluylendiisocyanat und 0,9 mol Dimethyläthanolamin, molare Masse = 254 g/mol) versetzt und solange reagiert, bis praktisch kein Isocyanat mehr nachzuweisen war.

##### B) Herstellung der Komponente B

In einem mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionsgefäß wurden 400 g eines Epoxidharzes auf Bisphenol A-Basis (Epoxidäquivalentgewicht ca. 200 g/mol; SEG ca. 5000 mmol/kg) in 172 g MIBK gelöst und bei 60 bis 70 °C 210 g Diäthanolamin (2 mol) zugegeben. Nach beendeter Wärmeentwicklung wurde noch eine Stunde bei ca. 130 °C (Rückflußtemperatur) reagiert. In weiterer Folge wurde das Reaktionsprodukt bei 70 bis 80 °C mit 830 g UMI (70%ige Lösung in MIBK eines ungesättigten Monoisocyanates, hergestellt aus 1 mol Toluylendiisocyanat und 1 mol Hydroxyäthylmethacrylat, molare Masse = 304 g/mol) solange reagiert, bis praktisch kein Isocyanat mehr nachzuweisen war.

### 3.2 Herstellung der Dispersion und Zusatz des erfindungsgemäßen Antikratermittels

Die Komponenten A und B wurden bei 70 °C in einem Massenverhältnis von 80 zu 20, und Zusatz des Antikratermittels von 0,5 - 2,0 g pro 100 g des Festharzes gründlich vermischt und mit 30 mmol Ameisensäure pro 100 g des Festharzes neutralisiert. Unter vermindertem Druck bei 80 °C wurde das Lösungsmittel MIBK größtenteils abdestilliert. In weiterer Folge wurde das Produkt unter kräftigem Rühren und bei fallender Temperatur mit deionisiertem Wasser auf ca. 45 % verdünnt. Bei dieser Konzentration wurde 2 Stunden unter Kühlung kräftig dispergiert und anschließend der Festkörper-Massenanteil bestimmt. Abschließend wurde das Produkt mit deionisiertem Wasser weiter auf 35 % verdünnt.

#### Beispiel 4

##### Herstellung einer Elektrotauchlackzusammensetzung

Gemäß der folgenden Formulierung wurde ein Badmaterial für die Elektrotauchlackierung hergestellt:

1600 Tle.	Bindemitteldispersion gemäß Beispiel 3, 35 %ig
2872,5 Tle.	deionisiertes Wasser
527,5 Tle.	Pigmentpaste, 53,3 %ig gemäß Beispiel 2
<hr/>	
5000 Tle.	Lack

Die Lacke wiesen einen Festkörper-Massenanteil von 16,8 % und einen pH-Wert von 6,0 bis 6,2 auf. Mit den Lacken wurden zinkphosphatierte Stahlbleche unter folgenden Badbedingungen beschichtet, um Schichtstärken von ca. 23 bis 25 µm zu erhalten:

Badtemperatur:	28 bis 30 °C
Beschichtungsspannung:	300 V
Beschichtungszeit:	2 Minuten

00:40:05:13:14

4160

Auf die abgeschiedenen, noch nicht eingebrannten Lackschichten wurden mit Hilfe eines Pinsels Ziehöle (®Anticorit RP 41078, ®Tizinol VZ 386, ®Tizinol VZ 292) aufgespritzt. Danach wurden die Bleche 15 Minuten bei 180 °C eingebrannt.

5 Ergebnis:

Die Bleche ohne erfindungsgemäße Antikratermittel zeigten starke kraterartige Vertiefungen, die bis zur Metalloberfläche reichen.

Die Bleche mit erfindungsgemäßen Antikratermitteln zeigten lediglich auf der Lackfilmoberfläche Restspuren der Öltropfen, es waren jedoch keine Vertiefungen im Lackfilm zu sehen.

10

### Beispiel 5

#### Herstellung des Pigmentpastenharzes gemäß AT-B 394 372, Beispiel 3

15 In einem Reaktionsgefäß wurden bei 80 °C zu 533 Tlen. Äthylenglykolmonobutyläther ("BUGL") 640 Tle. eines aliphatischen Epoxidharzes (Basis Polypropylenglykol, EV-Wert ca. 320 g/mol; SEG ca. 3125 mmol/kg), 800 Tle. Epoxidharz auf Bisphenol A-Basis (EV-Wert ca. 200 g/mol; SEG ca. 5000 mmol/kg), 456 Tle. (2 mol) Bisphenol A und 3 Tle. Triäthylamin zugegeben. Die Masse wurde auf 130 °C erwärmt und 2 Stunden gerührt. Das Produkt wies einen Massenanteil an Polyoxyalkylen-Einheiten von 28 % auf.

20

Zu diesem Zwischenprodukt wurden bei 180 °C 204 Tle. 3-Dimethylamino-1-propylamin (2 mol) zugegeben. Nach einer Stunde bei 100 °C wurden dem Ansatz 66 Tle. Paraformaldehyd, 91 %ig (2 mol) zugegeben und bei ca. 140 °C unter azeotroper Destillation mit Methylisobutylketon als Schleppmittel ca. 36 Tle. Reaktionswasser entfernt. Danach wird das Methylisobutylketon unter 25 vermindertem Druck abgezogen, die Masse bei ca. 80 °C mit 192 Tlen. 30 %iger Essigsäure (36 mmol pro 100 g des Festharzes) neutralisiert und mit 1880 Tlen. voll entsalzten Wassers ("VEW") auf einen Festkörper-Massenanteil von ca. 45 % verdünnt.

## Beispiel 6

### 6.1 Herstellung des in den Lacken eingesetzten Bindemittels gemäß EP-A 0 209 857, Beispiel 1

5 In einem geeigneten Reaktionsgefäß wurden 220 Tle. Nonylphenol (1 mol) mit 130 Tlen. Diäthylaminopropylamin (1 mol) und 100 Tlen. Toluol auf 75 °C erwärmt und dem Ansatz anschließend unter leichtem Kühlen 33 Tle. Paraformaldehyd, 91 %ig (1 mol) zugegeben. Die Temperatur wurde langsam gesteigert, bis sich eine zügige azeotrope Destillation einstellte. Nach Abtrennen von 21 Tlen. Reaktionswasser wird das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt in 167 Tlen. Diäthylenglykoldimethyläther gelöst.

15 Die so erhaltene Lösung wurde bei 30 bis 40 °C unter Kühlung mit 304 Tlen. (1,0 mol) eines mit 2-Äthylhexanol halbblockierten Toluylendiisocyanats versetzt und die Temperatur von 40 °C ca. 1,5 Stunden gehalten, bis kein Isocyanat mehr nachweisbar war. Anschließend wurden 475 Tle. eines Epoxidharzes auf Basis von Bisphenol A (EV-Wert ca. 475 g/mol; SEG ca. 2100 mmol/kg) in 200 Tlen. Propylenglykolmonomethyläther gelöst und nach Zusatz von 835 Tlen. des oben hergestellten Vorproduktes bei 95 bis 100 °C solange miteinander reagiert, bis kein Epoxid mehr nachzuweisen war. Der Festkörper-Massenanteil betrug ca. 75 %.

20

### 6.2 Herstellung der Bindemittel-Dispersion

In einem geeigneten Behälter wurden 2300 Tle. VEW und 32 Tle. wäßrige Ameisensäure (5 mol/l) vorgelegt und unter Rühren 620 Tle. des Bindemittels aus Beispiel 6.1 zugesetzt. Der Festkörper-Massenanteil betrug ca. 15,8 %.

25

## Beispiel 7

### Herstellung einer KTL-Dispersion

30 a) 832 Tle. eines Monocarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (@Epikote 828) werden mit 830 Tlen. eines handelsüblichen Polycaprolactonpolyols (@CAPA 205) und 712 Tlen. Diäthylenglykoldimethyläther gemischt und bei 70 bis 140 °C mit einem

Massenanteil von ungefähr 0,3 %  $\text{BF}_3$ -Diäthyläther-Komplex zur Reaktion gebracht, bis kein Epoxid mehr nachzuweisen war. Zu diesem Produkt (Festkörper-Massenanteil 70 %, 2 mol Carbonat-Gruppen) wurden bei 40 bis 80 °C in Gegenwart eines Massenanteils von 0,3 % Zn-Acetylacetonat als Katalysator 307 Tlen. eines Umsetzungsproduktes aus 174 Tlen. Toluylendiisocyanat (2 mol Isocyanatgruppen) mit 137 Tlen. 2-Äthylhexanol mit einem Massenanteil an Isocyanatgruppen von ca. 12,8 % unter Zusatz eines Massenanteils von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid (®Triton B) gegeben. Es wurde soweit umgesetzt, bis kein Isocyanat mehr nachzuweisen war, und dann mit Diäthylenglykoldimethyläther auf einen Festkörper-Massenanteil von ca. 70 % eingestellt.

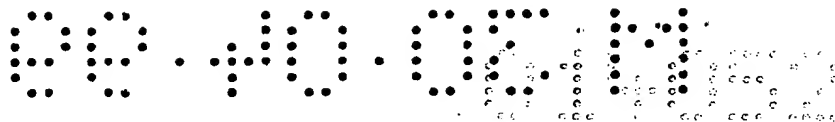
b) Zu 1759 Tlen. eines Bicarbonats eines Epoxidharzes auf der Basis von Bisphenol A (®Epikote 1001) wurden bei 60 bis 80 °C 618 Tle. eines Umsetzungsproduktes aus 348 Tlen. Toluylendiisocyanat (80 % 2,4-Isomeres; 20 % 2,6-Isomeres) mit 274 Tlen. 2-Äthylhexanol mit einem restlichen Massenanteil an Isocyanatgruppen von ca. 12,8 % unter Zusatz eines Massenanteils von 0,3 % Benzyltrimethylammoniumhydroxid als Katalysator langsam zugegeben. Die Reaktion wurde fortgesetzt, bis kein Isocyanat mehr nachzuweisen war. Zu 860 Tlen. Bisexamethylentriamin in 2315 Tlen. Methoxypropanol gelöst wurden bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C 622 Tle eines Umsetzungsproduktes aus 137 Tlen. 2-Äthylhexanol mit 174 Tlen. Toluylendiisocyanat (Isocyanatgruppen-Massenanteil ca. 12,8 %) unter Benzyltrimethylammoniumhydroxid-Katalyse (0,3 %) zugegeben und solange umgesetzt, bis kein Isocyanat mehr nachzuweisen war. Dann wurden 4737 Tle. des Umsetzungsproduktes b) und 3246 Tle. des Reaktionsproduktes a) (jeweils gelöst in Diäthylenglykoldimethyläther; Festkörper-Massenanteil ca. 70 %) zugegeben und bei 60 bis 90 °C zur Reaktion gebracht. Bei einer Aminzahl von ca. 32 mg/g wurde die Reaktion beendet. Das entstehende Produkt wurde unter vermindertem Druck auf einen Festkörper-Massenanteil von ca. 85 % eingeeengt.

Es wurde mit Ameisensäure neutralisiert (30 mmol pro 100 g des Festharzes) und mit deionisiertem Wasser in eine Dispersion mit einem Festkörper-Massenanteil von 40 % überführt.

Die Prüfung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Anti-Krater-Mittel erfolgte analog dem Beispiel 4. Es wurden entsprechende Ergebnisse erhalten.

### Patentansprüche

1. Verwendung von Homopolymeren oder Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats als Zusatz in wäßrigen, kathodisch abscheidbaren Lacken zur Unterdrückung der Bildung von Oberflächenstörungen auf Lackfilmen, wobei der Massenanteil der Comonomeren in der zur Herstellung der Copolymeren eingesetzten Monomerenmischung 35 % nicht überschreitet.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei der Massenanteil des Homo- oder Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats in dem Festharz des Beschichtungsmittels 0,5 bis 5 % beträgt.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei Copolymere des 2-Äthylhexylacrylats mit Comonomeren ausgewählt aus linearen, cyclischen oder verzweigten Alkylacrylaten mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und linearen, cyclischen oder verzweigten Hydroxyalkylacrylaten mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest eingesetzt werden.
4. Verfahren zur Herstellung von kathodisch abscheidbaren Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen, die Homo- oder Copolymere des 2-Äthylhexylacrylats als Additiv zur Unterdrückung von Oberflächenstörungen enthalten, wobei das Homo- oder Copolymere dem Bindemittelharz vor dessen Emulgierung in Wasser zugesetzt wird.
5. Verfahren zur Herstellung von kathodisch abscheidbaren Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen, die Homo- oder Copolymere des 2-Äthylhexylacrylats als Additiv zur Unterdrückung von Oberflächenstörungen enthalten, wobei das Homo- oder Copolymere in Gegenwart eines Emulgators in Wasser dispergiert wird, und diese Dispersion anschließend zu der wäßrigen KTL-Beschichtungsmittelzusammensetzung zugefügt wird.
6. Wäßrige Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen enthaltend kathodisch abscheidbare Bindemittel und ein Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats, wobei dessen Menge so gewählt wird, daß sein Massenanteil bezogen auf die Summe der Massen aller Festharze in der



Beschichtungsmittelzusammensetzung 0,5 bis 5 % beträgt, und wobei der Massenanteil der Comonomeren in der zur Herstellung der Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats eingesetzten Monomerenmischung 35 % nicht überschreitet.

- 5      7.      Wäßrige Beschichtungsmittel-Zusammensetzungen enthaltend kathodisch abscheidbare Bindemittel und ein Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats, dadurch gekennzeichnet, daß das kathodisch abscheidbare Bindemittel ein Reaktionsprodukt aus einem Epoxyharz und einem Amin enthält.
- 10      8.      Verfahren zur Beschichtung elektrisch leitfähiger Substrate, bei dem
- a)      das Substrat in ein wäßriges Elektrotauchlackbad eingetaucht wird, das mindestens ein kathodisch abscheidbares Kunstharz enthält,
- b)      eine elektrische Spannung angelegt wird, die größer als die Abscheidespannung dieses Kunstharzes ist, wobei das Substrat als Kathode geschaltet ist,
- 15      c)      durch das Fließen eines Gleichstroms ein Film des entladenen Kunstharzes auf dem Substrat abgeschieden wird,
- d)      das Substrat aus dem Bad entfernt und gegebenenfalls abgespült wird, und
- e)      der abgeschiedene Lackfilm auf dem Substrat eingebrannt wird,
- 20      dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrotauchlackbad ein Homo- oder Copolymer des 2-Äthylhexylacrylats enthält.
9.      Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Elektrotauchlackbad als kathodisch abscheidbares Kunstharz ein Epoxid-Amin-Addukt enthält.
- 25      10.      Substrat, beschichtet nach dem Verfahren des Anspruchs 8.



01.03.04.99

- 14 -

4160

## Zusammenfassung

**Elektrotauchlackbäder mit Zusätzen, die die Bildung von Kratern im eingebrannten**

### 5 **Lackfilm verhindern**

Verwendung von Homopolymeren oder Copolymeren des 2-Äthylhexylacrylats als Zusatz in wäßrigen, kathodisch abscheidbaren Lacken zur Unterdrückung der Bildung von Oberflächenstörungen auf Lackfilmen, wobei der Massenanteil der Comonomeren in der zur Herstellung der Copolymeren eingesetzten Monomerenmischung 35 % nicht überschreitet.

00-40-00-11

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**